

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-314457

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

B 4 1 M 5/26

識別記号

F I

B 4 1 M 5/18

1 0 1 E

1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-200268

(22) 出願日 平成10年(1998) 7 月15日

(31) 優先権主張番号 特願平9-228399

(32) 優先日 平 9 (1997) 8 月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-54547

(32) 優先日 平10(1998) 3 月 6 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 萬道 律雄

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子

製紙株式会社尼崎研究センター内

(72) 発明者 石田 恒一

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子

製紙株式会社尼崎研究センター内

(54) 【発明の名称】 感熱記録体

(57) 【要約】

【課題】 発色性、耐水性、耐可塑剤性および耐油性に優れ、しかも未記録部の耐黄変性にも優れた感熱記録体を提供することにある。

【解決手段】 支持体上に、電子供与性化合物と電子受容性化合物を含有する感熱記録層、および接着剤を含有する保護層を順次有する感熱記録体において、上記の課題を解決するための一つの手段として、本発明は、保護層中の接着剤としてジアセトン変性ポリビニルアルコールを用いるものである。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】支持体上に、電子供与性化合物と電子受容性化合物を含有する感熱記録層、および接着剤を含有する保護層を順次有する感熱記録体において、保護層中の接着剤がジアセトン変性ポリビニルアルコールであることを特徴とする感熱記録体。

【請求項 2】ジアセトン変性ポリビニルアルコール中、ジアセトン基を有する単量体が全単量体に対して 0.5 ～ 10 モル% 含有する請求項 1 記載の感熱記録体。

【請求項 3】感熱記録層中に、更に耐水化剤を含有させた請求項 1 または 2 記載の感熱記録体。

【請求項 4】耐水化剤が、ヒドラジン系化合物である請求項 3 記載の感熱記録体。

【請求項 5】ヒドラジン系化合物が、カルボン酸ジヒドラジド化合物である請求項 4 記載の感熱記録体。

【請求項 6】保護層中に、更に水溶性の酸性化合物を含有させた請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の感熱記録体。

【請求項 7】水溶性の酸性化合物が、カルボキシ基をもつ有機化合物である請求項 6 記載の感熱記録体。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、電子供与性化合物と電子受容性化合物との発色反応を利用し、特に熱エネルギーによる発色反応により記録像が得られる感熱記録体に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】熱により電子供与性化合物と電子受容性化合物を接触させて記録像を得るようにした感熱記録体はよく知られている。このような感熱記録体は比較的安価であり、記録機器がコンパクトで、その保守も容易なため、ファクシミリや各種計算機などの記録媒体およびそれ以外にも幅広い分野に使用されている。その利用分野の一つとして、例えば POS (point of sales) システム用の感熱記録ラベル或いは感熱記録タグなどが挙げられる。近年の感熱記録システムの発達により、感熱記録体の使用環境はより過酷なものとなり、記録適性の他に記録画像の保存特性も要求されている。

【0003】保存特性を改良する方法として感熱記録層上に保護層を設けることが特開昭 54-128347 号公報、特開昭 56-125354 号公報に記載され、さらに保護層の耐水性を付与することが特開昭 59-106995 号公報に記載されている。しかし、保護層の耐水性を改良することにより、耐薬品性が低下したり、経時的に未記録部が変色したり、保護層を形成するための塗液の安定性が低下する等の問題がある。

【0004】また、特開平 8-258426 号公報には、感熱記録層中に保護層の耐水性を高めるためにヒドラジド化合物を含有させた感熱記録体に記載されているが、十分な耐水性効果が得られていないのが現状であ

る。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、発色性、耐水性、耐可塑性、耐油性に優れ、しかも未記録部の耐黄変性にも優れた感熱記録体を提供することにある。

**【0006】**

【課題を解決するための手段】支持体上に、電子供与性化合物と電子受容性化合物を含有する感熱記録層、および接着剤を含有する保護層を順次有する感熱記録体において、上記の課題を解決するための一つの手段として、本発明は、保護層中の接着剤としてジアセトン変性ポリビニルアルコールを用いるものである。

**【0007】**

【発明の実施の形態】保護層中の接着剤として使用されるジアセトン変性ポリビニルアルコールは、ジアセトン基を有する単量体とビニルエステルとの共重合体の部分または完全ケン化物であって、ジアセトン基をもつ単量体とビニルエステルとを共重合して得た樹脂をケン化することにより製造される。ジアセトン変性ポリビニルアルコールの使用量としては、好ましくは保護層の全固形量に対して 10 重量%以上、より好ましくは 20 ～ 80 重量%程度である。ジアセトン変性ポリビニルアルコールを保護層に含有させることにより、ジアセトン変性ポリビニルアルコールが耐水化剤により容易に架橋され、しかも耐水化剤による黄変が極めて少ない効果が得られる。

【0008】ジアセトン変性ポリビニルアルコールにおいて、ジアセトン基を有する単量体の含有量としては特に限定されないが、ポリビニルアルコール中の全単量体に対して 0.5 ～ 10 モル%程度、より好ましくは 1 ～ 7 モル%程度である。ジアセトン基を有する単量体の含有量が 0.5 モル%未満になると保護層の耐水性が低下する恐れがあり、また 10 モル%を超えると水への溶解性が低下するだけでなく、成膜性の低下により保護層としての耐水性も低下する恐れがある。

【0009】ジアセトン変性ポリビニルアルコールの重合度およびケン化度は、特に限定するものではないが、重合度については 300 ～ 3000 程度、好ましくは 400 ～ 2000 程度で調整される。また、ケン化度については 90%以上で調整されることが好ましい。

【0010】上記の共重合に使用するビニルエステルとしては、特に限定されるものではなく、例えば蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等が例示される。なかでも、酢酸ビニルが工業的に好ましい。

【0011】また、ジアセトン基を有する単量体についても特に限定するものではなく、例えばジアセトンアクリルアミド、ジアセトンアクリレート、ジアセトンメタクリレート等が挙げられる。なかでも、ジアセトンアク

リルアミドが好ましい。

【0012】上記のジアセトン基を有する単量体とビニルエステルとの共重合方法としては、従来より公知のバルク重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの各種重合方法が可能であり、中でもメタノールを溶剤として用いる溶液重合が工業的に好ましい。

【0013】ジアセトン基を有する単量体とビニルエステルとを共重合して得た樹脂のケン化方法としては、従来より公知であるアルカリケン化及び酸ケン化を適用することができ、中でもメタノール中で水酸化アルカリを使用して加アルコール分解する方法が好ましい。

【0014】ジアセトン変性ポリビニルアルコールは、本発明の効果を損なわない範囲においてビニルエステルまたはジアセトン基を有する単量体と共重合可能な単量体（例えばクロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸およびこれらのメチル、エチル等のアルキルエステル等）とともに共重合されたものであってもよい。

【0015】保護層は、ジアセトン変性ポリビニルアルコールが溶解された水溶液、および必要により下記の顔料や各種助剤とを混合攪拌して調製された保護層用塗液を感熱記録層上に塗布乾燥して形成される。

【0016】顔料としては、例えば炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、無定形シリカ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、クレー、焼成カオリン等の無機顔料、ナイロン樹脂フィラー、尿素・ホルマリン樹脂フィラー、生デンプン粒子等の有機顔料が挙げられる。なかでも、カオリンまたは水酸化アルミニウムは可塑剤、油等の薬品に対するバリエーションの低下が少なく、しかも記録濃度の低下も小さいため好ましく用いられる。顔料の使用量としては、保護層の全固形量に対して5～70重量%程度である。

【0017】保護層用塗液中に添加し得る助剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等の滑剤、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、スルホン変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム等の界面活性剤、グリオキサル、ホウ酸、ジアルデヒドデンプン、メチロール尿素、エポキシ系化合物、ヒドラジン系化合物等の耐水化剤、および紫外線吸収剤、蛍光染料、着色染料、離型剤、酸化防止剤等の助剤を添加することもできる。

【0018】耐水化剤は、塗液のポットライフを考慮すると、ジアセトン変性ポリビニルアルコールを含有する保護層と隣接する層に添加させるのが好ましい。保護層と隣接する層としては、例えば感熱記録層、感熱記録層と保護層との間に形成し得る中間層、或いは保護層上に形成し得る最上層が挙げられる。なかでも、感熱記録層

が好ましい。

【0019】保護層の耐水性を高め、且つ保護層用塗液のポットライフを考慮して、感熱記録層中に耐水化剤を添加する場合、その使用量については特に限定されないが、感熱記録層の全固形量に対して0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%程度である。

【0020】耐水化剤としては、ヒドラジン系化合物が特に好ましい。かかるヒドラジン系化合物の具体例としては、例えばヒドラジンおよびその1水和物、フェニルヒドラジン、メチルヒドラジン、エチルヒドラジン、*n*-プロピルヒドラジン、*n*-ブチルヒドラジン、エチレン-1,2-ジヒドラジン、プロピレン-1,3-ジヒドラジン、ブチレン-1,4-ジヒドラジン、安息香酸ヒドラジド、蟻酸ヒドラジド、酢酸ヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、*n*-酪酸ヒドラジド、イソ酪酸ヒドラジド、*n*-吉草酸ヒドラジド、イソ吉草酸ヒドラジド、ピバリン酸ヒドラジド、カルボヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、ポリアクリル酸ヒドラジド等が挙げられる。

【0021】これらは、単独または併用して使用することが可能である。なかでも、アジピン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド等のジカルボン酸ジヒドラジドが好ましく、耐水化付与効果や水への溶解性、安全性を考慮するとアジピン酸ジヒドラジドが最も好ましい。炭素数が4未満のジカルボン酸ジヒドラジドは反応性は向上するが、感熱記録体の未記録部を赤着色させる場合がある。

【0022】感熱記録層中に、耐水化剤としてヒドラジン系化合物が含有されている場合は、保護層中に水溶性の酸性化合物を含有させることにより、保護層の耐水性がより高められる。かかる水溶性の酸性化合物の添加量としては特に限定されないが、保護層用塗液のpHが2～6、となるように添加するのが好ましい。pHが2未満になると塗液が異常に増粘したり、あるいは感熱記録層にカブリが発生する恐れがある。また、pHが6を越えると保護層の耐水性が低くなる恐れがあり、pHとしては3～5がより好ましい。

【0023】保護層に添加される水溶性の酸性化合物としては、各種公知の有機または無機の酸が使用される。かかる化合物としては、例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸類、およびカルボン酸、スルホン酸、スル

フィン酸、バルビツル酸、尿酸等の有機酸類が挙げられ、なかでも水溶性のカルボン酸、即ちカルボキシル基を有する水溶性の有機化合物が取扱いの面で好ましい。カルボキシル基を有する水溶性の有機化合物の具体例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、安息香酸、フタル酸、ベンゼントリカルボン酸等が挙げられる。

【0024】本発明は保護層中に、接着剤としてジアセトン変性ポリビニルアルコールを含有させることを特徴とするものであるが、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の接着剤を併用することもできる。かかる接着剤としては、例えば完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、デンブ、酸化デンブ、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ジイソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・アクリル酸共重合体塩、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂、アクリル樹脂系ラテックス、ウレタン樹脂系ラテックス等が挙げられる。

【0025】電子供与性化合物と電子受容性化合物を有する感熱記録方式としては、例えばロイコ染料と呈色剤との組合せ、ジアゾニウム塩とカプラーとの組合せ、鉄、コバルト、銅など遷移元素とキレート化合物との組合せ、芳香族イソシアネート化合物とイミノ化合物との組合せ等が挙げられるが、ロイコ染料と呈色剤との組合せが発色濃度に優れるため、好ましく用いられる。以下、ロイコ染料と呈色剤との組合せからなる感熱記録体について詳細に述べる。

【0026】ロイコ染料および呈色剤としては、各種公知のものが使用できる。ロイコ染料の具体例としては、例えば下記のものが挙げられる。3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(N-エチル-N-p-トリル)アミノ-7-N-メチルアニリノフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-ア

ニリノフルオラン、3-ジ(n-ペンチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-p-トリルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3, 3-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3-p-(p-ジメチルアミノアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-p-(p-クロロアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド等勿論、これらに限定されるものではなく、また二種以上を併用することもできる。また、ロイコ染料の使用量は、使用する呈色剤により異なるため限定できないが、感熱記録層に対して5~35重量%程度である。

【0027】呈色剤の具体例としては、例えば4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 4-ビス[α-メチル-α-(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1, 3-ビス[α-メチル-α-(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン等のフェノール性化合物、N-(p-トリルエンスルホニル)カルバモイル酸-p-クミルフェニルエステル、N-(p-トリルエンスルホニル)カルバモイル酸-p-ベンジルオキシフェニルエステル、N-(o-トリルオイル)-p-トリルエンスルホアミド、4, 4'-ビス(N-p-トリルエンスルホニルアミノカボニルアミノ)ジフェニルメタン等の分子内に-SO<sub>2</sub>NH-結合を有するもの、p-クロロ安息香酸亜鉛、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸亜鉛、4-[3-(p-トリルスルホニル)プロピルオキシ]サリチル酸亜鉛、5-[p-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ)クミル]サリチル酸等の芳香族カルボン酸の亜鉛塩等が挙げられる。

【0028】ロイコ染料と呈色剤との使用比率は、用い

るロイコ染料や呈色剤の種類に応じて適宜選択されるものであり、特に限定するものではないが、一般にロイコ染料 1 重量部に対して 1～10 重量部、好ましくは 1～5 重量部程度の呈色剤が使用される。

【0029】感熱記録層には、記録部の保存安定性を高めるために保存性改良剤、および記録感度を高めるために増感剤を含有させることもできる。かかる保存性改良剤の具体例としては、例えば 2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン等のヒンダードフェノール化合物、1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン、テレフタル酸ジグリシジル、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のエポキシ化合物、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェイトのナトリウムまたは多価金属塩、ビス(4-エチレンイミノカルボニルアミノフェニル)メタン等が挙げられる。

【0030】増感剤の具体例としては、例えばステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、2-ナフチルベンジルエーテル、m-ターフェニル、p-ベンジルビフェニル、p-トリルビフェニルエーテル、ジ(p-メトキシフェノキシエチル)エーテル、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ジ(4-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ジ(4-クロロフェノキシ)エタン、1, 2-ジフェノキシエタン、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-(3-メチルフェノキシ)エタン、p-メチルチオフェニルベンジルエーテル、1, 4-ジ(フェニルチオ)ブタン、p-アセトトルイジド、p-アセトフェネチジド、N-アセトアセチル-p-トルイジン、ジ(β-ビフェニルエトキシ)ベンゼン、シュウ酸ジ-p-クロロベンジルエステル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル、シュウ酸ジベンジルエステル等が例示される。これらの保存性改良剤および増感剤の使用量は特に限定されないが、一般に呈色剤 1 重量部に対して 4 重量部以下で調節するのが望ましい。

【0031】感熱記録層は、一般に水を分散媒体とし、ロイコ染料、呈色剤、必要により増感剤、保存性改良剤

などを共に、或いは別々にボールミル、アトライター、サンドミルなどの攪拌・粉碎機により平均粒子径が 2 μm 以下となるように微分散した後、少なくとも接着剤を添加して調製された感熱記録層用塗液を支持体の一方の面に塗布乾燥して形成される。

【0032】感熱記録層に使用される接着剤の具体例としては、例えばデンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、ジアセトン変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、ケイ素ポリビニルアルコール、ジソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・アクリル酸共重合体塩、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂、ウレタン樹脂系ラテックス、アクリル樹脂系ラテックス、スチレン・ブタジエン樹脂系ラテックス等が挙げられる。接着剤の使用量としては、感熱記録層の全固形分に対して 5～30 重量%程度である。

【0033】更に、感熱記録層用塗液中には必要に応じて各種の助剤を添加することができ、例えばカオリン、軽質(重質)炭酸カルシウム、焼成カオリン、酸化チタン、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、無定形シリカ、尿素・ホルマリン樹脂フィラー等の顔料、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、脂肪酸金属塩等の分散剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等のワックス類、前記のヒドラジン系化合物、グリオキサール、ホウ酸、ジアルデヒドデンプン、メチロール尿素、エポキシ系化合物、ヒドラジン系化合物等の耐水化剤、消泡剤、着色染料および蛍光染料等が挙げられる。

【0034】これら保護層、感熱記録層の形成方法については特に限定されず、例えばエアナイフコーティング、バリバーブレードコーティング、ピュアーブレードコーティング、ロッドブレードコーティング、ショートドウェルコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティング等の適当な塗布方法により感熱記録層用塗液を紙(酸性紙、中性紙)、プラスチックフィルム、合成紙、不織布等の支持体上に塗布・乾燥した後、更に保護層用塗液を感熱記録層上に塗布・乾燥する等の方法で形成される。

【0035】感熱記録層用塗液の塗布量は乾燥重量で 2～12 g/m<sup>2</sup>、好ましくは 3～10 g/m<sup>2</sup> 程度、保護層用塗液の塗布量は乾燥重量で 0.1～10 g/m<sup>2</sup>、好ましくは 0.5～6 g/m<sup>2</sup> 程度である。

【0036】なお、必要に応じて感熱記録体の支持体の裏面側にも保護層を設けたり、支持体と感熱記録層の間

に有機または無機の吸油性顔料を主成分とした下塗り層中間層を設けたり、各層塗抹後にスーパーカレンダー掛け等の平滑化処理を施すことなども可能である。また、感熱記録体の支持体の裏面側に粘着剤層を設けるなどの感熱記録体製造分野における各種の公知技術が必要に応じて付加し得るものである。

#### 【0037】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。なお、例中の「部」及び「%」は、特に断らない限りそれぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

#### 【0038】実施例1

① ジアセトン変性ポリビニルアルコールの合成  
攪拌機、温度計、および滴下ロート、還流冷却器を取付けたフラスコ中に、酢酸ビニル670部、ジアセトンアクリルアミド10部およびメタノール172部を仕込み、フラスコ内を窒素置換した後、フラスコ内の温度を60℃まで昇温した。この系に2, 2-アゾビスイソブチロニトリル1部をメタノール50部に溶解した溶液を添加して、重合を開始させた。重合開始後、5時間かけて、ジアセトンアクリルアミド59部をメタノール39部に溶解した溶液を一定速度で滴下し、6時間で重合を停止した。重合収率は78%であった。得られた反応混合物にメタノール蒸気を加えながら残存する酢酸ビニルを留出し、ジアセトンアクリルアミド共重合成分を含有する酢酸ビニル系重合体の50%メタノール溶液を得た。この溶液500部にメタノール50部と水酸化ナトリウムの4%メタノール溶液10部とを加えて混合攪拌し、40℃でケン化反応を行った。得られたゲル状物を粉碎し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥して、ジアセトン変性ポリビニルアルコールを得た。このもののジアセトン基の含有率は6.3モル%、重合度は1780、鹸化度は99モル%であった。

#### 【0039】② 下塗り層用塗液の調製

焼成クレー〔吸油量: 110ml/100g〕100部、ポリビニルアルコール(ケン化度88%、重合度1000)の10%水溶液200部および水100部からなる組成物を混合攪拌して下塗り層用塗液を得た。

#### 【0040】③A液調製

3-ジ-(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン10部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水40部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.0μmになるまで粉碎してA液を得た。

#### 【0041】④ B液調製

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスホン30部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水80部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.0μmになるまで粉碎してB液を得た。

#### 【0042】⑤ C液調製

1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン20部、メ

チルセルロースの5%水溶液5部および水55部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.0μmになるまで粉碎してC液を得た。

#### 【0043】⑥ 感熱記録層用塗液の調製

A液55部、B液115部、C液80部、ポリビニルアルコール(ケン化度99%、重合度1000)の10%水溶液160部、固形濃度50%のスチレン・ブタジエン系ラテックス20部および軽質炭酸カルシウム17部、アジピン酸ジヒドライドの5%水溶液110部を混合攪拌して感熱記録層用塗液を得た。

#### 【0044】⑦ 保護層用塗液の調製

①で得られたジアセトン変性ポリビニルアルコールの10%水溶液250部、カオリン〔商品名: UW-90、EC社製〕70部、ステアリン酸亜鉛の30%水分散液6部および水150部からなる組成物を混合攪拌して保護層用塗液を得た。保護層用塗液のpHは6.8であった。

#### 【0045】⑧ 感熱記録体の作製

60g/m<sup>2</sup>の上質紙上に、下塗り層用塗液を乾燥後の塗布量が7g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して下塗り層を形成した後、スーパーカレンダーにより表面を平滑化処理した。平滑化処理された下塗り層上に、感熱記録層用塗液および保護層用塗液を乾燥後の塗布量がそれぞれ6g/m<sup>2</sup>、4g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して感熱記録層および保護層を順次形成した後、スーパーカレンダーで表面を平滑化して感熱記録体を得た。

#### 【0046】実施例2

実施例1のジアセトン変性ポリビニルアルコールの合成において、ジアセトン基の含有率が3.0モル%となるようにジアセトンアクリルアミドの添加量を調整した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。なお、保護層用塗液のpHは6.8であった。

#### 【0047】実施例3

実施例1のジアセトン変性ポリビニルアルコールの合成において、ジアセトン変性ポリビニルアルコールの重合度が500となるように重合条件を調整し、かつジアセトン基の含有率が3.0モル%となるようにジアセトンアクリルアミドの添加量を調整した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。保護層用塗液のpHは6.8であった。

#### 【0048】実施例4

実施例1のジアセトン変性ポリビニルアルコールの合成において、ジアセトン変性ポリビニルアルコールの重合度が500となるように重合条件を調整し、かつジアセトン基の含有率が0.7モル%となるようにジアセトンアクリルアミドの添加量を調整した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。保護層用塗液のpHは6.7であった。

#### 【0049】実施例5

実施例1のジアセトン変性ポリビニルアルコールの合成

において、ジアセトン変性ポリビニルアルコールの重合度が500となるように重合条件を調整し、かつジアセトン基の含有率が9.0モル%となるようにジアセトンアクリルアミドの添加量を調整した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。保護層用塗液のpHは6.8であった。

#### 【0050】実施例6

実施例1の感熱記録層用塗液の調製において、アジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液110部の代わりにポリアクリル酸ヒドラジドの5%水溶液110部を使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0051】実施例7

実施例1の感熱層用塗液の調製において、アジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液110部を22部とした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0052】実施例8

実施例1の感熱記録層用塗液の調製において、アジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液110部の代わりにエポキシ系耐水化剤〔商品名：エピオール E-100、日本PMC社製〕の20%水溶液25部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0053】実施例9

実施例1の感熱記録層用塗液の調製において、アジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液110部の代わりにポリアミドエビクロヒドリン系耐水化剤〔商品名：WS-525、日本PMC社製〕の20%水溶液25部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0054】実施例10

実施例1の保護層用塗液に調製において、保護層用塗液中に、更に乳酸を添加して塗液のpHが3.8となるようにした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0055】実施例11

実施例2において、保護層用塗液のpHが3.8となるように乳酸を塗液中に添加した以外は、実施例2と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0056】実施例12

実施例3において、保護層用塗液のpHが3.4となるようにクエン酸を塗液中に添加した以外は、実施例3と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0057】実施例13

実施例3において、保護層用塗液のpHが5.2となるように酒石酸を塗液中に添加した以外は、実施例3と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0058】実施例14

実施例10において、感熱記録層用塗液中のアジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液110部の代わりにポリアクリル酸ヒドラジドの5%水溶液110部を使用した以外は、実施例10と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0059】実施例15

実施例10において、感熱記録層用塗液中のアジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液110部を22部に減らした以外は、実施例10と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0060】比較例1

実施例1の保護層用塗液の調製において、ジアセトン変性ポリビニルアルコールの10%水溶液250部の代わりに完全ケン化ポリビニルアルコール〔商品名：PVA-117、クラレ社製〕の10%水溶液250部を使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0061】比較例2

実施例1の保護層用塗液の調製において、ジアセトン変性ポリビニルアルコールの10%水溶液250部の代わりにカルボキシ変性ポリビニルアルコール〔商品名：PVA-KL318、クラレ社製〕の10%水溶液250部を使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0062】比較例3

実施例1の保護層用塗液の調製において、ジアセトン変性ポリビニルアルコールの10%水溶液250部の代わりにアセトアセチル変性ポリビニルアルコール〔商品名：ゴーセファイマー Z-200、日本合成化学工業社製〕250部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0063】比較例4

実施例1の保護層用塗液の調製において、ジアセトン変性ポリビニルアルコールの10%水溶液250部の代わりにジアセトンアクリルアミドとアクリルアミド（モル比1：2）との共重合体の10%水溶液250部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0064】かくして得られた感熱記録体について以下の評価試験を行い、その結果を表1に示した。

#### 【0065】①〔発色性〕

感熱記録評価機〔商品名：TH-PMD、大倉電機社製〕を用い、印加エネルギー：0.35mJ/dotにて各感熱記録体を記録し、記録部の光学濃度（記録濃度）をマクベス濃度計〔RD-914型、マクベス社製〕でビジュアルモードにて測定した。また、未記録部については同マクベス濃度計のブルーフィルターモードにて測定した。

#### 【0066】②〔耐水性1〕

上記発色性試験と同様にして発色させた各感熱記録体を20℃の水に15時間浸漬させた後、自然乾燥させて、記録部の光学濃度をマクベス濃度計〔RD-914型、マクベス社製〕でビジュアルモードにて測定し、記録部の白化を評価した。測定値が小さい程、保護層の耐水性が低い。

#### 【0067】③〔耐水性2〕

上記発色性試験と同様にして発色させた各感熱記録体を20℃の水に72時間浸漬させた後、自然乾燥させて、記録部の光学濃度をマクベス濃度計〔RD-914型、

マクベス社製] でビジュアルモードにて測定し、記録部の白化を評価した。測定値が小さい程、保護層の耐水性が低い。

#### 【0068】④〔耐水性3〕

各感熱記録体の保護層面側を水で濡らし、保護層面上にダンボールを押しつけ、自然乾燥させた後の感熱記録体のダンボールへの貼り付き程度で表面耐水性を下記のごとく評価した。

(評価基準)

◎：感熱記録体がダンボールから自然に離れる。

○：感熱記録体をダンボールから剥がしても保護層面の剥離が見られない。

△：感熱記録体をダンボールから剥がすと少し保護層面が剥がれる。

×：感熱記録体をダンボールから剥がすと大部分の保護層面が剥がれる。

#### 【0069】⑤〔耐水性4〕

5 cm×5 cmの感熱記録体の保護層面上に水を一滴(約30μl)垂らし、その上に保護層面同士が接するように別の感熱記録体を重ね、自然乾燥させた後、手で感熱記録体と感熱記録体を剥がす際、保護層同士の貼り付き程度で表面耐水性を下記のごとく評価した。

(評価基準)

◎：保護層面同士が自然に離れる。

○：保護層面同士は付着しているが、容易に感熱記録体

同士が剥がれ、保護層面の剥離もない。

△：保護層面同士が付着し、感熱記録体同士が剥がれ難く、保護層面の剥離が見られる。

×：保護層面同士が付着し、感熱記録体同士が剥がれず、感熱記録体が破れる。

#### 【0070】⑥〔耐可塑性〕

ポリカーボネートパイプ(40mm径)の上に、ラップフィルム(商品名：ハイラップKMA-W、三井化学社製)を三重に巻き付け、その上に記録濃度の測定における記録後の感熱記録体を置き、更にその上にラップフィルムを三重に巻き付け、40℃の条件で24時間放置した後、記録部の光学濃度を上記のマクベス濃度計で測定して耐可塑性を評価した。

#### 【0071】⑦〔耐油性〕

記録濃度の測定における記録後の感熱記録体の表面に食用油を塗布し20℃で24時間放置した後に拭き取り、記録部の光学濃度を上記のマクベス濃度計で測定して耐油性を評価した。

#### 【0072】⑧〔耐黄変性〕

感熱記録体を50℃、95%RHの条件下に24時間放置した後、未記録部の黄変の度合いを上記のマクベス濃度計のブルーフィルターモードにて測定した。値が小さいほど耐黄変性に優れている。

#### 【0073】

【表1】

|       | 発色性  |      | 耐水性1 | 耐水性2 | 耐水性3 | 耐水性4 | 耐可塑性 | 耐油性  | 耐黄変性 |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|       | 未記録部 | 記録部  |      |      |      |      |      |      |      |
| 実施例1  | 0.08 | 1.37 | 1.20 | 0.74 | ◎    | ○    | 1.18 | 1.27 | 0.10 |
| 実施例2  | 0.08 | 1.37 | 1.20 | 0.76 | ◎    | ○    | 1.17 | 1.25 | 0.10 |
| 実施例3  | 0.08 | 1.37 | 1.19 | 0.70 | ◎    | ○    | 1.16 | 1.24 | 0.10 |
| 実施例4  | 0.08 | 1.37 | 1.16 | 0.66 | ○    | ○    | 1.12 | 1.21 | 0.10 |
| 実施例5  | 0.08 | 1.37 | 1.12 | 0.72 | ○    | ○    | 1.10 | 1.22 | 0.10 |
| 実施例6  | 0.08 | 1.37 | 1.03 | 0.69 | ○    | ○    | 1.01 | 1.13 | 0.10 |
| 実施例7  | 0.08 | 1.37 | 1.11 | 0.69 | ○    | ○    | 1.05 | 1.16 | 0.10 |
| 実施例8  | 0.08 | 1.37 | 1.01 | 0.84 | ○    | △    | 1.09 | 1.19 | 0.10 |
| 実施例9  | 0.08 | 1.37 | 1.06 | 0.87 | ○    | △    | 1.11 | 1.20 | 0.10 |
| 実施例10 | 0.08 | 1.37 | 1.33 | 1.15 | ◎    | ◎    | 1.18 | 1.27 | 0.10 |
| 実施例11 | 0.08 | 1.37 | 1.30 | 1.17 | ◎    | ◎    | 1.17 | 1.25 | 0.10 |
| 実施例12 | 0.08 | 1.36 | 1.30 | 1.10 | ◎    | ◎    | 1.16 | 1.24 | 0.10 |
| 実施例13 | 0.08 | 1.35 | 1.26 | 1.08 | ◎    | ○    | 1.12 | 1.21 | 0.10 |
| 実施例14 | 0.08 | 1.37 | 1.25 | 1.02 | ◎    | ○    | 1.10 | 1.22 | 0.10 |
| 実施例15 | 0.08 | 1.37 | 1.28 | 1.08 | ◎    | ○    | 1.12 | 1.27 | 0.10 |
| 比較例1  | 0.08 | 1.35 | 0.58 | 0.33 | ×    | ×    | 0.56 | 0.69 | 0.10 |
| 比較例2  | 0.08 | 1.36 | 0.88 | 0.54 | △    | ×    | 0.88 | 0.97 | 0.14 |
| 比較例3  | 0.09 | 1.35 | 1.24 | 0.81 | ○    | △    | 1.26 | 1.29 | 0.25 |
| 比較例4  | 0.08 | 1.35 | 1.14 | 0.75 | ○    | ×    | 0.79 | 0.88 | 0.15 |

#### 【0074】

【発明の効果】〔表1〕に示されているように、本発明の感熱記録体は、発色性、耐水性、耐可塑性、耐油性

に優れ、しかも未記録部の耐黄変性にも優れた効果を有するものである。